

酶法脱酸的研究进展与发展展望

施春阳, 石珑华, 李道明

(陕西科技大学食品与生物工程学院, 西安 710021)

摘要:酶法脱酸具有反应条件温和、催化特异性高及环保等优点, 是未来油脂脱酸领域的主要发展方向。对酶法脱酸近 30 年来的研究进展进行了归纳和总结, 特别是对近年来新型酶法脱酸技术、新颖酶及新型酶制剂在酶法脱酸中的应用进行了归纳和总结; 并针对限制酶法脱酸工业应用的问题, 提出了可行的解决策略; 最后, 对油脂酶法脱酸的发展作出了展望。

关键词:油脂; 酶法脱酸; 脂肪酶; 偏甘油酯脂肪酶; 固定化; 定向进化

中图分类号:TS224.6;TQ644.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)10-0011-07

Progress and perspective on enzymatic deacidification

SHI Chunyang, SHI Longhua, LI Daoming

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Enzymatic deacidification has the advantages of mild reaction condition, high catalytic specificity and environmental friendliness, and it has been considered as the main development direction in the field of oil deacidification in the future. In this review, firstly, the research progress on enzymatic deacidification in the past three decades was meticulously summarized, especially focused on the novel enzymatic deacidification technologies and the application of novel lipases and novel enzyme preparations in oil deacidification. Meanwhile, the bottleneck problem restricting the industrial application of enzymatic deacidification was described, and a feasible strategy was proposed. Finally, the development trends of enzymatic deacidification of oil were prospected.

Key words: oil; enzymatic deacidification; lipase; partial glyceride lipase; immobilization; directed evolution

油脂中游离脂肪酸(FFA)的存在会影响油脂的贮藏稳定性和品质。因此,脱除油脂中的游离脂肪酸是油脂精炼中的关键步骤。目前,油脂常用的脱酸方法主要有化学碱炼、混合油碱炼、化学酯化、物理脱酸(蒸馏脱酸、溶剂萃取脱酸和膜分离脱酸等)和酶法脱酸等。化学碱炼脱酸彻底,但中性油和功能性脂类伴随物损失大,且产生大量工业废水,不适用于高酸值油脂脱酸^[1];混合油碱炼脱酸彻底,无工业废水产生,但中性油损失较大,设备投资成本

高,工艺烦琐^[2];化学酯化脱酸效果较好,但副产物较多,脱酸温度高,增加了脂类风险因子的产生风险,脱酸后油脂品质较差^[3-6];蒸馏脱酸中性油损失较少,但能耗大,原料含磷量要求高,增加了脂类风险因子的产生风险^[7-8];溶剂萃取脱酸效果较好,但工艺烦琐,需多次萃取,中性油损失大^[9-12];膜分离脱酸分离温度温和、能耗低、节能环保,但膜分离速度较慢,膜易污染^[13-17];而酶法脱酸具有反应条件温和,脱酸效率高、效果好、环保,中性油及功能性脂类伴随物保留率高等优点,是油脂脱酸领域的主要发展方向。

近年来,随着对新颖脂肪酶的挖掘、酶结构功能关系解析及酶学特性的深入探究,多种新型脂肪酶被发掘并应用于油脂改性领域^[18-20]。偏甘油酯脂肪酶作为一种新型脂肪酶由于其独特的甘油酯特异性(仅能作用于单甘酯和甘油二酯,而不能作用于甘油三酯)被广泛应用于油脂改性领域,将其应用

收稿日期:2021-01-28;修回日期:2021-03-05

基金项目:国家自然科学基金(32001640);陕西省自然科学研究计划一般项目(面上)(2019JM-333)

作者简介:施春阳(1982),男,在读博士,研究方向为食品加工与功能食品(E-mail)shichunyang@sust.edu.cn。

通信作者:李道明,副教授,博士(E-mail)dml@ sust.edu.cn。

于油脂脱酸时,可有效避免脱酸过程中甘油三酯醇解副反应,显著提升脱酸效果^[21-23]。此外,近年来随着酶固定化技术和溶剂工程的进步和发展,多种新型高效酶制剂和反应体系被应用于油脂脱酸^[24-26]。鉴于目前油脂酶法脱酸领域的快速发展和最新研究成果,迫切需要对油脂酶法脱酸领域的发展与进步进行系统归纳总结。

本文基于油脂酶法脱酸近 30 年来的研究成果,系统归纳了油脂酶法脱酸领域的研究进展,特别是对近年来新颖酶及新型酶制剂在油脂脱酸中的应用及新型酶法脱酸技术进行了系统归纳总结;并针对目前油脂酶法脱酸领域所存在的瓶颈问题,提出了可行的解决策略;最后,对未来油脂酶法脱酸领域的发展作出了展望。

1 酶法脱酸的研究进展

1.1 甘油三酯脂肪酶催化油脂脱酸的研究进展

1.1.1 不同甘油三酯脂肪酶在油脂酶法脱酸中的应用研究

目前常用于油脂脱酸的甘油三酯脂肪酶主要为商品化酶制剂 Novozym 435、Lipozyme 435、Lipozyme RM IM、Lipozyme TL IM 等。Novozym 435 和 Lipozyme 435 均为南极假丝酵母脂肪酶 B (lipase B from *Candida antarctica*) 的固定化脂肪酶,两者的区别在于前者为工业级,后者为食品级。Novozym 435 和 Lipozyme 435 均具有较高的酯化活力,但二者的水解活力较弱,因此常用于酶法酯化反应制备结构脂质或功能性中间体^[27-28]。在绝大多数反应条件下,Novozym 435 和 Lipozyme 435 对甘油骨架表现出无位置选择性,只有在强极性环境中才表现出强 sn-1,3 位特异性^[29-30]。Lipozyme RM IM 具有较强的 sn-1,3 位特异性和酯化活性,常用于酯化合成结构脂质^[31]。Lipozyme TL IM 具有较强的 sn-1,3 位特异性和酯化活性^[32]。

Bhattacharya 等^[33]首次报道采用 Lipozyme T^M 作催化剂,甘油作酰基受体,催化高酸值米糠油脱酸,在压力 1.33 kPa、温度 70 °C、酶加量 10% (以油质量计)、水加量 10% (以酶质量计)、反应时间 7 h 条件下,高酸值米糠油的游离脂肪酸含量由 30% 降至 3.6%。随后,酶法脱酸引起了研究者的广泛关注,相应的研究也越来越多。Lakshmanan 等^[34]采用 Lipozyme IM 20 作催化剂,甘油作酰基受体,催化高酸值米糠油脱酸,在优化条件下高酸值米糠油的游离脂肪酸含量由 45% 降至 4%。Kosugi 等^[35]采用 Lipozyme IM-60 作催化剂,甘油作酰基受体,在真空条件下连续循环脱酸,脱酸前高酸值米糠油中游离脂肪酸含量高于 50%,脱酸后(连续循环脱酸 47 d)游离脂肪酸含量降至 5.4%。Makasçi 等^[36]采用 Novozym 435 作催化剂,甘油作酰基受体,在 2.67 kPa 的条件下催化高酸值橄榄油脱酸,使高酸值橄榄油的游离脂肪酸含量由 32% 降至 3.7%。杨博等^[37]采用 Lipozyme RM IM 作催化剂,甘油作酰基受体,对高酸值米糠油脱酸,在 1 200 Pa 下反应 8 h,高酸值米糠油中的游离脂肪酸含量由 14.47% 降至 2.5%。Song 等^[38]采用 Lipozyme RM IM 作催化剂,在真空条件(0.09 MPa)下催化高酸值米糠油中的游离脂肪酸与单甘酯反应,优化条件下反应 5.75 h,高酸值米糠油中的游离脂肪酸含量由 20.22% 降至 0.28%。Von Der Haar 等^[39]比较了 Lipozyme RM IM、Novozym 435 和 Lipozyme TL IM 3 种固定化脂肪酶催化菜籽油脱酸时的脱酸效果,发现 Lipozyme RM IM 脱酸效果最好,继续选用 Lipozyme RM IM 作催化剂,单甘酯作酰基受体,在常压催化菜籽油下脱酸(反应过程中分批次添加单甘酯并通过氮气鼓泡除去生成的水以推动反应向正方向进行),在 50 °C 下反应 22 h,菜籽油中的游离脂肪酸含量由 6% 降至 0.6%。Zheng 等^[25]将 *Candida rugosa* 脂肪酶固定化后用于高酸值米糠油脱酸,选择植物甾醇作酰基受体,在异辛烷体系下反应 2 h 后,高酸值米糠油的游离脂肪酸含量由 40.7% 降至 2.3%。Wang 等^[40]采用植物甾醇作酰基受体,比较了 Lipozyme TL IM、Novozym 435、Lipozyme 435、Lipozyme RM IM 4 种常见的商品化酶制剂在正己烷体系中催化高酸值米糠油脱酸时的脱酸效果,发现 Lipozyme RM IM 表现出最优的脱酸效果,在最佳条件下高酸值米糠油中的游离脂肪酸含量由 15.8% 降至 1.2%。Wang 等^[41]选用 Lipozyme 435 作催化剂,乙醇胺作新型酰基受体,在正己烷体系中催化高酸值米糠油脱酸,在最佳条件下反应 4 h,高酸值米糠油的酸值(KOH)由 21.5 mg/g 降至 1.6 mg/g。Yue 等^[42]采用新型固定化脂肪酶 TYPE II(将游离脂肪酶 TYPE II 固定化在磁性聚合物载体 Fe₃O₄/SiO₂-g-P(GMA) 上),催化高酸值米糠油脱酸,反应 48 h 后,高酸值米糠油的游离脂肪酸含量由 15.8% 降至 1.5%。

相比于其他商品化酶制剂,无论是采用甘油、单甘酯还是植物甾醇作酰基受体,还是在无溶剂常压体系、无溶剂抽真空体系及溶剂体系中,Lipozyme RM IM 均表现出较好的脱酸效果。这可能是由于相比于其他几种商品化脂肪酶,Lipozyme RM IM 对油脂体系中的脂肪酸具有更好的亲和力,更适宜用于油脂酶法脱酸。尽管 Novozym 435、Lipozyme 435

相比于其他商品化酶制剂,无论是采用甘油、单甘酯还是植物甾醇作酰基受体,还是在无溶剂常压体系、无溶剂抽真空体系及溶剂体系中,Lipozyme RM IM 均表现出较好的脱酸效果。这可能是由于相比于其他几种商品化脂肪酶,Lipozyme RM IM 对油脂体系中的脂肪酸具有更好的亲和力,更适宜用于油脂酶法脱酸。尽管 Novozym 435、Lipozyme 435

也具有较高的酯化活力,但二者催化油脂脱酸时的效果略逊于 Lipozyme RM IM。

1.1.2 不同酰基受体在油脂酶法脱酸中的应用研究

酶法脱酸应用的酰基受体经历了从早期的甘油、单甘酯到近年来的植物甾醇、乙醇胺、乙醇和甲醇等的转变。早期选用甘油和单甘酯作为酰基受体的主要目的是将油脂中的游离脂肪酸转化为甘油三酯,但结果表明在生成大量甘油三酯的同时,也生成了大量的单甘酯和甘油二酯^[43-44]。由于生成的单甘酯在后续脱臭阶段很难除去,从而使得采用上述酰基受体脱酸后,最终得到的油脂中单甘酯含量非常高,达不到食用油的标准^[45]。近年来,随着酶法脱酸技术的进步,植物甾醇和乙醇胺被作为酰基受体应用于油脂脱酸,通过将游离脂肪酸转化为脂质生物活性物质(植物甾醇酯、脂肪酸乙醇酰胺),在达到脱酸目的的同时,使脱酸后的油脂富含脂质生物活性物质^[40-42];但由于植物甾醇价格较高及生成的脂肪酸乙醇酰胺容易在脱臭阶段被去除等原因,使得上述工艺目前还停留在实验室阶段。甄达文等^[46]以甲醇作酰基受体催化高酸值油脂脱酸,脱酸后油脂的酸值达到食用级,但甲醇的引入和脂肪酸甲酯的生成增加了产品的安全风险。除此之外, Li等^[21-23]首次采用乙醇作新型酰基受体催化高酸值米糠油和鲑鱼油脱酸,脱酸后油脂的酸值达到食用级,且生成的脂肪酸乙酯容易去除,产品安全。

总之,相比于甘油、单甘酯等多羟基酰基受体,采用甲醇、乙醇、植物甾醇、乙醇胺等单羟基酰基受体应用于油脂脱酸时表现出更高的脱酸效率和更好的脱酸效果。这可能是由于将单羟基酰基受体应用于油脂脱酸时,反应产物简单,可有效避免产物的多元性对油脂脱酸反应的抑制,从而提高油脂脱酸效

率,改善油脂脱酸效果。

1.1.3 不同反应体系在油脂酶法脱酸中的应用研究

早期油脂酶法脱酸通常在没有溶剂抽真空条件下进行,以去除反应生成的水促进反应向甘油酯生成的方向进行。尽管真空的引入可驱动反应向正方向进行,但无疑增加了酶法脱酸的成本。而随后出现在有机溶剂体系(异辛烷、正己烷体系等)中进行的高酸值油脂的脱酸,有机溶剂的引入主要有3个作用,即增加底物的互溶性,保护酶免受极性酰基受体对其活力造成的损害和分离反应过程中生成的副产物(水)^[21-23,25]。通常非极性、低毒性的有机溶剂是油脂酶法脱酸的理想选择,因为此类有机溶剂不仅可大大增强底物的溶解性,降低反应体系的极性,还有利于脱酸反应副产物(水)与有机相的分离,从而推动反应向正方向进行。最近的研究表明,超临界二氧化碳也是酶法脱酸的有效溶剂^[47]。

近年来,随着溶剂工程研究的进步,绿色天然的低共熔溶剂被引入到油脂改性领域。目前关于低共熔溶剂在油脂脱酸领域的研究主要集中在低共熔溶剂在萃取脱酸方面的研究,而关于低共熔溶剂中酶法脱酸的研究还鲜见报道^[26]。

总之,目前文献报道脱酸效果最好的反应体系为有机溶剂体系,因为有机溶剂不仅可大大增强底物的溶解性,降低反应体系的极性,而且还有利于脱酸反应副产物(水)与有机相的分离;其次为无溶剂抽真空体系,因为无溶剂抽真空体系可有效去除反应过程中生成的水,推动反应向正方向进行;而无溶剂常压体系中进行的油脂脱酸反应不具备上述两种体系的优点,因此脱酸效率和效果均显著低于上述两种体系。

表1为对甘油三酯脂肪酶催化油脂脱酸的研究现状进行的总结。

表1 甘油三酯脂肪酶催化油脂脱酸的研究现状

油脂种类	酶制剂	酰基受体	反应体系	原料油 FFA 含量/酸值	脱酸后 FFA 含量/酸值	反应时间/h	FFA 脱除率/%	参考文献
高酸值米糠油	Lipozyme T ^M	甘油	无溶剂抽真空	30%	3.6%	7	88	[33]
高酸值米糠油	Lipozyme IM 20	甘油	无溶剂抽真空	45%	4%	12	91.11	[34]
Mohua 油	Lipozyme T ^M	甘油	无溶剂抽真空	24.5%	3.8%	20	84.49	[48]
高酸值米糠油	Lipozyme IM-60	甘油	无溶剂抽真空	>50%	5.4%	1 128	>89.2	[35]
高酸值橄榄油	Novozym 435	甘油	无溶剂抽真空	32%	3.7%	-	88.44	[36]
高酸值米糠油	Lipozyme RM IM	甘油	无溶剂抽真空	14.47%	2.5%	8	82.72	[37]
高酸值米糠油	Lipozyme 435	甘油	无溶剂抽真空	39.81 mg/g	2.06 mg/g	10	94.83	[49]
高酸值米糠油	Novozym 435	甘油	无溶剂、食品干燥剂除水	56 mg/g	5.04 mg/g	23.2	91	[50]
高酸值米糠油	Novozym 435	甘油	常压无溶剂	24.1 mg/g	3.9 mg/g	6	83.82	[51]
高酸值米糠油	Lipozyme TL IM	等比例甘油和单甘酯	无溶剂抽真空	43.0 mg/g	7.2 mg/g	9.3	83.26	[43]

续表 1

油脂种类	酶制剂	酰基受体	反应体系	原料油 FFA 含量/酸值	脱酸后 FFA 含量/酸值	反应时间/h	FFA 脱除率/%	参考文献
高酸值米糠油	Lipozyme RM IM	单甘酯	无溶剂抽真空	20.22%	0.28%	5.75	98.62	[38]
高酸值米糠油	Lipozyme RM IM	单甘酯	无溶剂抽真空	19.75%	1.83%	6	90.73	[52]
菜籽油	Lipozyme RM IM	单甘酯(分批添加)	常压无溶剂、氮气鼓泡除水	6%	0.6%	22	90	[39]
高酸值油	Novozym 435	甲醇	常压无溶剂	20.7 mg/g	1.3 mg/g	10	93.72	[46]
高酸值米糠油	固定化 CRL	植物甾醇	无水异辛烷	40.7%	2.3%	2	94.35	[25]
高酸值米糠油	Lipozyme RM IM	植物甾醇	正己烷	15.8%	1.2%	24	92.41	[40]
高酸值米糠油	Lipozyme 435	乙醇胺	正己烷	21.5 mg/g	1.6 mg/g	4	92.56	[41]
高酸值米糠油	Novozym 435	植物甾醇	超临界 CO ₂	15.8%	1.1%	41	93.04	[47]
高酸值米糠油	固定化脂肪酶 TYPE II	植物甾醇	无溶剂	15.8%	1.5%	48	90.51	[42]
高酸值米糠油	固定化脂肪酶 CALB	植物甾醇	无溶剂	16.0%	2.4%	72	85	[24]

注：“-”代表文中未提到。

1.2 偏甘油酯脂肪酶催化油脂脱酸的研究进展

偏甘油酯脂肪酶是一种新型脂肪酶,区别于普通的甘油三酯脂肪酶,偏甘油酯脂肪酶仅能选择性作用于单甘酯和甘油二酯或仅能作用于单甘酯。由表 1 可知,传统甘油三酯脂肪酶应用于油脂脱酸时,由于脱酸过程中醇解副反应(甘油三酯与添加的醇反应)的存在,脱酸时间普遍较长,游离脂肪酸脱除率普遍较低(基本低于 95%),脱酸后的油脂难以满足后续物理精炼(脱色和脱臭)的要求。为解决由甘油三酯醇解副反应而引起的脱酸时间长(效率低)、游离脂肪酸脱除率低(效果差)的问题。Li 等^[21-23, 53]采用偏甘油酯脂肪酶催化油脂脱酸,脱酸效率和效果均显著提升。如:Li 等^[21]采用固定化偏甘油酯脂肪酶 SMG1-F278N 催化高酸值米糠油脱酸,反应 6 h,高酸值米糠油的游离脂肪酸含量由 25.14% 降至 0.05%;随后, Li 等^[22]采用固定化偏甘油酯脂肪酶两步催化高酸值米糠油脱酸生产无偏甘油酯(单甘酯,甘油二酯)的米糠油,反应 10 h,高酸值米糠油的游离脂肪酸含量由 33.63% 降至 0.06%;进一步地,为了验证偏甘油酯脂肪酶在高酸

值油脂脱酸中的应用普适性, Li 等^[23]继续将固定化偏甘油酯脂肪酶应用于高酸值鲑鱼油脱酸,反应 36 h,高酸值鲑鱼油的游离脂肪酸含量由 13.84% 降至 0.06%。由以上可知,偏甘油酯脂肪酶无论是对富含油酸(C18:1n9)和亚油酸(C18:2n6)的高酸值米糠油还是对富含 EPA(C20:5n3)和 DHA(C22:6n3)的高酸值鲑鱼油,均具有较好的脱酸效果(脱酸后游离脂肪酸含量降至 0.06% 以下);但相比于催化高酸值米糠油脱酸,偏甘油酯脂肪酶催化高酸值鲑鱼油的脱酸效率显著偏低(脱酸时间 36 h)。推测偏甘油酯脂肪酶对脂肪酸选择性的不同是导致其对二者脱酸效率差异的根本原因。表 2 为对偏甘油酯脂肪酶催化油脂脱酸研究现状的总结。图 1 为偏甘油酯脂肪酶和甘油三酯脂肪酶催化油脂脱酸的效果和效率比较。

2 酶法脱酸的发展展望

生物加工技术以生物酶为核心,具有反应条件温和、催化特异性高、环保及安全等优点,是目前食品、药品及化学品等加工业发展的主流方向。采用生物酶法代替传统的物理、化学加工技术,可实现技术升级、节能减排和绿色环保。

表 2 偏甘油酯脂肪酶催化油脂脱酸的研究现状

油脂种类	酶制剂	酰基受体	反应体系	原料油 FFA 含量/%	脱酸后 FFA 含量/%	反应时间/h	FFA 脱除率/%	参考文献
高酸值米糠油	固定化偏甘油酯脂肪酶 SMG1-F278N	乙醇	正己烷	25.14	0.05	6	99.80	[21]
高酸值米糠油	固定化偏甘油酯脂肪酶 SMG1-F278N	乙醇	正己烷	33.63	0.06	10	99.79	[22]
高酸值鲑鱼油	固定化偏甘油酯脂肪酶 SMG1-F278N	乙醇	正己烷	13.84	0.06	36	99.57	[23]
高酸值米糠油	固定化偏甘油酯脂肪酶 SMG1-F278N	甲醇	正己烷	25.14	0.03	6	99.88	[53]

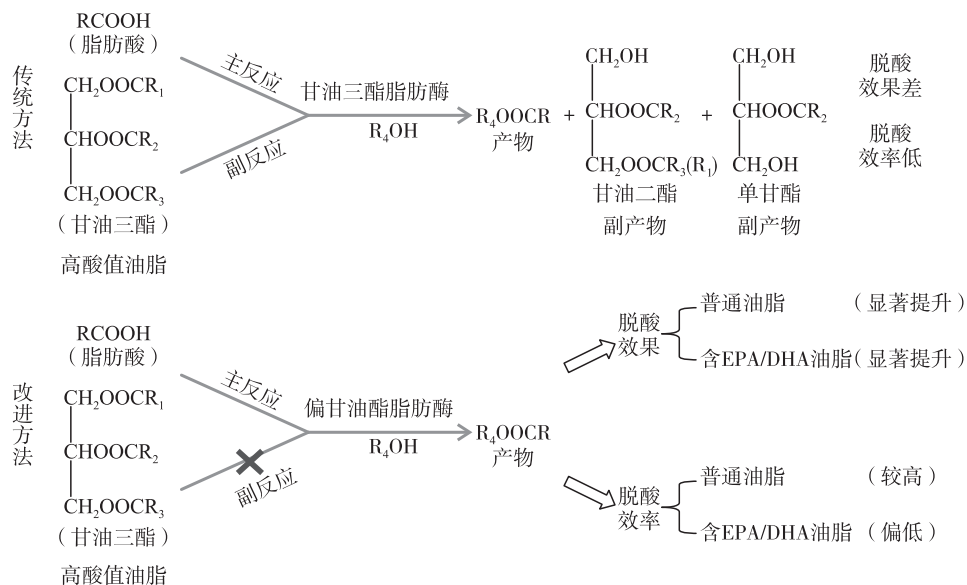


图1 偏甘油酯脂肪酶与甘油三酯脂肪酶催化油脂脱酸的效果和效率比较

目前,油脂工业中普遍采用化学碱炼或物理蒸馏脱酸,前者存在中性油及功能性脂类伴随物损失大及污水排放等问题,后者存在能耗大及对原料含磷量要求高等问题。采用酶法脱酸代替传统化学碱炼和物理蒸馏等脱酸方法可实现经济和环保性能的提升,是油脂脱酸领域的主要发展方向。

近年来,随着酶工程领域固定化技术研究的进步和酶资源的挖掘,多种新型固定化技术和新型酶被开发和发掘。可以预见,随着高活性、稳态化固定化酶制备技术的攻克,固定化脂肪酶的价格将会下降;并且随着酶定向进化研究的深入,酶法脱酸专用酶也会被开发;最终,酶法脱酸将会代替传统化学碱炼或物理蒸馏脱酸,实现油脂加工业技术升级。

3 结束语

酶技术是油脂工业中可持续的绿色创新技术。随着酶工程领域新颖酶的发掘,酶的结构功能关系、酶的定向进化及新的固定化技术等方面研究的深入,限制酶法脱酸工业应用的瓶颈问题如酶法脱酸专用酶缺乏,固定化酶稳定性差、活力低及价格昂贵等问题将逐步得到解决,酶法脱酸将会代替传统的化学碱炼和物理蒸馏脱酸,从而实现油脂加工业的绿色、协调和可持续发展。

参考文献:

[1] ARYUSUK K O, PUENGTHAM J I, LILITCHAN S U, et al. Effects of crude rice bran oil components on alkali - refining loss[J]. J Am Oil Chem Soc, 2008, 85: 475 - 479.
 [2] 陈园顺. 米糠混合油精炼及营养米糠油生产工艺研究[D]. 郑州:河南工业大学,2014.
 [3] 聂留俊,李桂华,毛程鑫. 高酸值米糠油酯化脱酸技术的研究[J]. 粮油食品科技,2013,21(2):18 - 21.

[4] WANG Y, OU S Y, LIU P Z, et al. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process [J]. Energ Convers Manage, 2006, 48(1): 184 - 188.
 [5] ZACCHERIA F, BRINI S, PSARO R, et al. Esterification of acidic oils over a versatile amorphous solid catalyst[J]. Chem Sus Chem, 2009, 2(6): 535 - 537.
 [6] 董建林,魏冰. 高酸值油脂助脱色与酯化脱酸工艺的研究[J]. 中国油脂,2000,25(6):82 - 85.
 [7] RACHAPUDI B N. Refining of rice bran oil[J]. Lipid Technol, 2006, 18: 275 - 279.
 [8] JIN J, XIE D, CHEN H Q, et al. Production of rice bran oil with light color and high oryzanol content by multi - stage molecular distillation [J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93(1): 145 - 153.
 [9] RODRIGUES C E C, GONÇALVES C B, BATISTA E, et al. Deacidification of vegetable oils by solvent extraction [J]. Recent Patents Eng, 2007, 1(1): 95 - 102.
 [10] QIN X L, CHEN H R, LIU Y, et al. Simplified physical upgrading of high - acid adlay bran ethanol extracts by supercritical CO₂ [J]. Int J Food Eng, 2017, 13(9): 631 - 635.
 [11] RODRIGUE C E C, GONÇALVES C B, MARCON E C, et al. Deacidification of rice bran oil by liquid - liquid extraction using a renewable solvent [J]. Sep Purif Technol, 2014, 132(20): 84 - 92.
 [12] CHEN C R, WANG C H, WANG L Y, et al. Supercritical carbon dioxide extraction and deacidification of rice bran oil[J]. Sep Purif Technol, 2008, 45(3): 322 - 331.
 [13] KEURENTJES J T F, DOORNBUSCH G I, VAN' T RIET K. The removal of fatty acids from edible oil. Removal of the dispersed phase of a water - in - oil dispersion by a

- hydrophilic membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 1991, 26(3): 409–423.
- [14] KEURENTJES J T F, SLUIJS J T M, FRANSEN R J H, et al. Extraction and fractionation of fatty acids from oil using an ultrafiltration membrane [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(2): 581–587.
- [15] RAMAN L P, CHERYAN M, RAJAGOPALAN N. Deacidification of soybean oil by membrane technology [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1996, 73(2): 219–224.
- [16] KUMAR N S K, BHOWMICK D N. Separation of fatty acids/triacylglycerol by membranes [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1996, 73(3): 399–401.
- [17] KALE V, KATIKANENI S P R, CHERYAN M. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 76(6): 723–727.
- [18] XU T T, LIU L, HOU S L, et al. Crystal structure of a mono- and diacylglycerol lipase from *Malassezia globosa* reveals a novel lid conformation and insights into the substrate specificity [J]. *J Struct Biol*, 2012, 178: 363–369.
- [19] WANG X M, LI D M, QU M, et al. Immobilized MAS1 lipase showed high esterification activity in the production of triacylglycerols with $n-3$ polyunsaturated fatty acids [J]. *Food Chem*, 2017, 216: 260–267.
- [20] DUAN X J, XIANG M, WANG L, et al. Biochemical characterization of a novel lipase from *Malbranchea cinnamomea* suitable for production of lipolyzed milkfat flavor and biodegradation of phthalate esters [J/OL]. *Food Chem*, 297: 124945 [2021–01–28]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.199>.
- [21] LI D M, WANG W F, DURRANI R, et al. Simplified enzymatic upgrading of high-acid rice bran oil using ethanol as a novel acyl acceptor [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(35): 6730–6737.
- [22] LI D M, LIU P Z, WANG W F, et al. An innovative deacidification approach for producing partial glycerides-free rice bran oil [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2017, 10(6): 1154–1161.
- [23] LI D M, LIU P Z, WANG W F, et al. An efficient upgrading approach to produce $n-3$ polyunsaturated fatty acids-rich edible oil from high-acid squid visceral oil [J]. *Biochem Eng J*, 2017, 127: 167–174.
- [24] YU D Y, YU C H, WANG T, et al. Study on the deacidification of rice bran oil esterification by magnetic immobilized lipase [J]. *Catal Lett*, 2020, 150: 1256–1267.
- [25] ZHENG M M, ZHU J X, HUANG F H, et al. Enzymatic deacidification of the rice bran oil and simultaneous preparation of phytosterol esters-enriched functional oil catalyzed by immobilized lipase arrays [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(86): 70073–70079.
- [26] ZULLAIKAH S, WIBOWO N D, WAHYUDI I M G E D, et al. Deacidification of crude rice bran oil (CRBO) to remove FFA and preserve γ -oryzanol using deep eutectic solvents (DESs) [J]. *Mater Sci Forum*, 2019, 964: 109–114.
- [27] HONG S I, CHOI J H, ZHAO T T, et al. Synthesis of CLA-enriched triacylglycerol by *Candida antarctica* lipase (Novozym 435) under vacuum [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2012, 114: 1044–1051.
- [28] LIU M M, FU J N, TENG Y L, et al. Fast production of diacylglycerol in a solvent free system via lipase catalyzed esterification using a bubble column reactor [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 93: 637–648.
- [29] ZHANG Y, WANG X S, XIE D, et al. Synthesis and concentration of 2-monoacylglycerols rich in polyunsaturated fatty acids [J]. *Food Chem*, 2018, 250: 60–66.
- [30] WATANABE Y, SATO S, SERA S, et al. Enzymatic analysis of positional distribution of fatty acids in solid fat by 1,3-selective transesterification with *Candida antarctica* lipase B [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 91: 1323–1330.
- [31] WATANABE T, SHIMIZU M, SUGIURA M, et al. Optimization of reaction conditions for the production of DAG using immobilized 1,3-regiospecific lipase Lipozyme RM IM [J/OL]. *J Am Oil Chem Soc*, 2003, 80(12): 1201 [2021–01–28]. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0843-5>.
- [32] WANG Z T, DU W, DAI L M, et al. Study on Lipozyme TL IM-catalyzed esterification of oleic acid and glycerol for 1,3-diolein preparation [J]. *J Mol Catal B Enzym*, 2016, 127: 11–17.
- [33] BHATTACHARYYA S, BHATTARYYA D K. Biorefining of high acid rice bran oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1989, 66(10): 1469–1471.
- [34] LAKSHMANAN A, RAO P V, JAYARAMAN K, et al. Lipase catalyzed deacidification of high free fatty acid rice bran oil [J]. *Biotechnol Tech*, 1992, 6(2): 169–172.
- [35] KOSUGI Y, AZUMA N. Continuous and consecutive conversion of free fatty acid in rice bran oil to triacylglycerol using immobilized lipase [J]. *Appl Microbiol Biot*, 1994, 41(4): 407–412.
- [36] MAKASÇI A, ARISOY K, TELEFONCU A. Deacidification of high acid olive oil by immobilized lipase [J]. *Turk J Chem*, 1996, 20(3): 258–264.
- [37] 杨博, 杨继国, 王永华, 等. 米糠油酶法酯化脱酸的研究 [J]. *中国油脂*, 2005, 30(7): 22–24.
- [38] SONG Z H, LIU Y F, JIN Q Z, et al. Lipase-catalyzed preparation of diacylglycerol-enriched oil from high-acid rice bran oil in solvent-free system [J]. *Appl*

- Biochem Biotech, 2012, 168(2): 364–374.
- [39] VON DER HAAR D, STÄBLER A, WICHMANN R, et al. Enzymatic esterification of free fatty acids in vegetable oils utilizing different immobilized lipases[J]. Biotechnol Lett, 2015, 37(1): 1–6.
- [40] WANG X S, LU J Y, LIU H, et al. Improved deacidification of high-acid rice bran oil by enzymatic esterification with phytosterol[J]. Process Biochem, 2016, 51(10): 1496–1502.
- [41] WANG X S, WANG X G, WANG T. An effective method for reducing free fatty acid content of high-acid rice bran oil by enzymatic amidation[J]. J Ind Eng Chem, 2017, 48: 119–124.
- [42] YUE Y X, CHEN K, LIU J Y, et al. Numerical simulation and deacidification of nanomagnetic enzyme conjugate in a liquid-solid magnetic fluidized bed[J]. Process Biochem, 2020, 90: 32–43.
- [43] 马传国, 潘思轶, 王高林, 等. 米糠油酶法酯化脱酸的研究[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(3): 41–46.
- [44] ZHONG N J, KOU M M, ZHAO F H, et al. Enzymatic production of diacylglycerols from high-acid soybean oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2019, 96(8): 967–974.
- [45] NICHOLSON R A, MARANGONI A G. Enzymatic glycerolysis converts vegetable oils into structural fats with the potential to replace palm oil in food products[J]. Nat Food, 2020, 1(11): 1–9.
- [46] 甄达文, 王永华, 杨博. 高酸值油酶法脱酸的研究[J]. 粮油加工(电子版), 2010(11): 23–27.
- [47] YUD Y, WANG T, CHEN J, et al. Enzymatic esterification of rice bran oil and phytosterol in supercritical CO₂[J/OL]. J Food Process Pres, 2019, 43(9): e14066[2021-01-28]. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14066>.
- [48] SENGUPTA R, BHATTACHARYYA D K. A comparative study between biorefining combined with other processes and physical refining of high-acid Mohua oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1992, 69(11): 1146–1149.
- [49] 万聪, 彭辉, 杨洁, 等. 无溶剂体系高酸值米糠油酶法酯化脱酸工艺优化研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(4): 10–13.
- [50] 吴聪, 曾庆梅, 靳靖, 等. 高酸值米糠油酶法酯化脱酸研究[J]. 农业机械学报, 2011, 42(6): 156–160.
- [51] 张明, 李桂华, 许晓瑞. 酶催化高酸值米糠油酯化脱酸工艺的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2010, 31(5): 18–21.
- [52] 李磊, 单良, 金青哲, 等. 高酸值米糠油酶法酯化脱酸工艺研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(10): 34–37.
- [53] LI D M, FAIZA M, ALI S, et al. Highly efficient deacidification of high-acid rice bran oil using methanol as a novel acyl acceptor[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2018, 184: 1061–1072.

(上接第10页)

参考文献:

- [1] 阚迎龙. 冰温保鲜对大黄鱼鱼肉品质特性及其理化特性影响的研究[D]. 沈阳: 东北农业大学, 2018.
- [2] 郭全友, 李松, 李保国, 等. 冻藏时间对养殖大黄鱼体色和肌肉品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(23): 99–107.
- [3] 刘迟, 李保国, 李亚伦, 等. 大黄鱼低温保鲜技术研究进展[J]. 包装与食品机械, 2020, 38(1): 64–67, 72.
- [4] 张敏. 大黄鱼鱼卵油贮藏稳定性及其微胶囊化技术的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2019.
- [5] 杨卫, 王春苗. 我国大黄鱼养殖产业发展研究[J]. 海洋开发与管理, 2020, 37(5): 72–75.
- [6] 胡远辉, 廖慧琦, 陆益钡, 等. 液氮冻结对养殖大黄鱼肌原纤维蛋白结构的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(22): 8260–8266.
- [7] 张登科, 张慧恩, 朱艳杰, 等. 超高压处理对养殖大黄鱼肌原纤维蛋白结构的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(9): 61–67.
- [8] 窦鑫, 吴燕燕, 杨贤庆, 等. 大黄鱼肝油提取工艺优化及品质分析[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 187–193.
- [9] 张敏, 魏微, 张玲云, 等. 几种食品抗氧化剂对大黄鱼鱼卵油抗氧化作用的研究[J]. 农产品加工, 2019(1): 40–43, 48.
- [10] 王晓阳, 郭全友, 姜朝军, 等. 养殖大黄鱼鲜度保持及特定腐败菌特征研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(17): 15–24.
- [11] 费晓文. 鱼油精制过程中的品质及安全性分析研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- [12] 刘祎帆, 刘芯如, 黄妙如, 等. 金柚柚子籽油的制备及理化性质研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 14–17.
- [13] 马路凯. 植物油中丙二醛、4-羟基-2-己烯醛和4-羟基-2-壬烯醛的热响应机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [14] 方冰, 王瑛瑶, 栾霞, 等. 生育酚及甾醇含量对大豆油氧化稳定性及贮藏稳定性的影响[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(11): 69–73.
- [15] 张颖霞, 张成, 杨慧, 等. 气相色谱法测定动植物油脂中甾醇方法的改进[J]. 粮油食品科技, 2019, 27(5): 65–68.
- [16] 俞喜娜, 陈康, 张燕平, 等. 酶辅助提取南极磷虾磷脂及脂质组学研究[J]. 中国食品学报, 2020, 20(11): 97–106.
- [17] 魏岱岳, 梁诗雅, 何松贵, 等. 豉香型白酒肥肉浸制产脂肪油及脂质氧化研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(11): 183–186.